

Б.Р. Ахметов, И. Н. Евдокимов, Н. Ю. Елисеев

***Некоторые особенности надмолекулярных структур в
нефтяных средах***

РЕФЕРАТ

Строение дисперсной фазы нефтей и жидких нефтепродуктов определяется характеристиками процессов образования молекулярных агрегатов асфальтенов. Закономерности этих процессов исследовали в разбавленных растворах нефти в толуоле, измеряя влияние концентрации асфальтенов на время протонной спин-спиновой релаксации. Эти измерения позволили выяснить условия формирования димеров и более сложных агрегатов молекул асфальтенов. Результаты метода ЯМР - релаксации подтверждены измерениями вязкости и оптического поглощения изученных нефтяных растворов.

Эксплуатационные и потребительские свойства нефтей и многих продуктов нефтепереработки, таких как тяжелые топлива, вязкие масла и смазки, в значительной мере определяются присутствием в этих жидкостях разнообразных молекулярных агрегатов. Наибольшая способность к образованию агрегатов в нефтяных средах характерна для молекул асфальтенов. Коллоидные агрегаты молекул асфальтенов влияют на скорость образования осадков на поверхностях оборудования, на устойчивость эмульсий, на эффективность катализаторов и т.п. В настоящее время подобные надмолекулярные образования достаточно хорошо изучены лишь в дисперсных средах с относительно высоким содержанием асфальтенов, порядка нескольких процентов [1,2]. В связи с большими размерами и сложностью структуры таких коллоидных агрегатов до сих пор остаются не выясненными как детали механизмов молекулярной ассоциации, так и возможность существования асфальтенов в виде отдельных молекул (мономеров).

Цель настоящей работы – выяснение условий наблюдения мономеров асфальтенов в нефтяных средах и изучение закономерностей формирования ими простейших надмолекулярных структур – димеров, тримеров и т.д. Все исследования проводили в жидкостях с малыми концентрациями асфальтенов (от 2 мг/л до 200 мг/л), что требовало использования аналитических методов с повышенной чувствительностью к небольшим изменениям молекулярного строения образцов. В качестве основного был выбран метод импульсного протонного ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В этом методе мерой степени межмолекулярных связей служит время релаксации (затухания) сигнала ЯМР. В зависимости от задачи исследования, измеряют время спин-решеточной (продольной) релаксации T_1 , либо время спин-спиновой (поперечной) релаксации T_2 . При этом величина T_2 более чувствительна к изменениям свойств ближайшего окружения молекулы, то есть, к образованию молекулярных агрегатов.

В наших исследованиях измерения T_2 проводили с помощью малогабаритного автоматизированного релаксометра ЯМР типа БК/РС-08 [3]. Резонансная частота составляла 4,6 МГц, с возможностью изменения в пределах $\pm 2,2$ кГц. Время спин-спиновой релаксации определяли, используя импульсную последовательность Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ).

Во всех исследованных жидких образцах растворителем служил толуол (ч.д.а), компонентом, содержащим асфальтены – сырая обезвоженная нефть НГДУ

«Азнакаевскнефть», с исходной концентрацией асфальтенов 3,5 масс %. Концентрацию каждого раствора увеличивали путем последовательных добавлений в образец калиброванных капель нефти. Измерения T_2 проводили через 10-15 минут после каждого изменения концентрации. Все исследования осуществляли при комнатной температуре (24-26⁰С).

На рис.1 приведена зависимость времени протонной спин-спиновой релаксации T_2 (в миллисекундах) от концентрации асфальтенов в растворах С (в миллиграммах на литр). Показанная кривая $T_2(C)$ получена путем усреднения по нескольким сериям измерений. Необходимо отметить, что наблюдаемые резкие изменения T_2 в сравнительно узком диапазоне концентраций являются результатом, до настоящего времени не отмечавшимся в научно-технической литературе. Обычно при измерениях времен ЯМР - релаксации в нефтяных системах наблюдают гладкие и медленно спадающие концентрационные зависимости [4,5]. Модельный анализ данных, полученных методом ЯМР, и сравнение с приведенными ниже результатами других методов исследования позволяют сделать вывод, что возникновение резко немонотонной зависимости $T_2(C)$ обусловлено формированием агрегатов молекул асфальтенов в исследованных нефтяных растворах.

Еще одна необычная особенность результатов ЯМР (в области концентраций до 130 мг/л) – наблюдаемое на рис.1 *увеличение* времени релаксации при добавлении к мало вязкому толуолу более вязкой нефти. Известно, что в нефтяных системах величина T_2 всегда уменьшается при увеличении вязкости среды η (т.е. при уменьшении текучести $\phi=1/\eta$) [4], а прямые измерения вязкости достаточно концентрированных нефтяных растворов указывают на увеличение η с ростом концентрации тяжелых нефтяных компонентов [1,2,6,7]. Результаты же рис.1 свидетельствуют о возможности аномального снижения вязкости (увеличения текучести) растворов нефтей в области малых концентраций. В имеющейся литературе мы не смогли обнаружить сведений об осуществлении подобного эффекта в нефтяных системах без применения специальных депрессорных присадок. Поэтому, с целью прямой проверки обнаруженного эффекта, мы провели измерения влияния концентрации асфальтенов на величину вязкости (текучести) разбавленных растворов нефти в толуоле.

Измерения величин η и ϕ проводили в стандартном вискозиметре Хопплера с катящимся шариком [8]. По результатам измерений рассчитывали относительную

вязкость $\eta_{\text{отн}} = \eta/\eta_0$ (где η - вязкость раствора, η_0 – вязкость чистого толуола) и относительную текучесть $\phi_{\text{отн}} = 1/\eta_{\text{отн}}$. На рис.2 показано влияние концентрации асфальтенов в растворе на относительную текучесть растворов нефти в толуоле. Данные рис.2 подтверждают существование эффекта аномального роста текучести разбавленных нефтяных смесей при добавлении более вязкой компоненты. Наибольшие аномалии (максимумы) текучести растворов на рис.2 проявляются при тех же концентрациях асфальтенов, что и максимумы времен спин-спиновой ЯМР - релаксации T_2 на рис.1. Первый максимум наблюдается при $C=15-20$ мг/л второй, наиболее интенсивный, максимум – при $C=90-100$ мг/л.

Приведенные выше значения концентраций асфальтенов, отождествленных с процессами интенсивного формирования молекулярных агрегатов, близки к соответствующим значениям, получаемым с помощью методов оптической абсорбционной спектроскопии [9,10]. С целью сравнения результатов различных методов исследования, для тех же растворов, что и на рис.1 и 2, были измерены спектры поглощения в видимом диапазоне (длина волны $\lambda=670$ нм). Измерения проводили с помощью фотоколориметра КФК-2, оборудованного набором узкополосных светофильтров. Приборы такого класса широко используют для оптических измерений в промышленных лабораториях [11] в связи с относительно малой стоимостью аппаратуры и простотой ее обслуживания. По измеренным интенсивностям света, прошедшего через растворитель (I_0) и через нефтяной раствор (I), рассчитывали коэффициент поглощения раствора с концентрацией C :

$$\varepsilon(C) = [\log(I_0/I)] / bC ,$$

где b – толщина поглощающего слоя жидкости. Все измеренные величины ε нормировали к значению коэффициента поглощения раствора с концентрацией асфальтенов $C=93$ мг/л :

$$\varepsilon_{\text{отн}}(C) = \varepsilon(C) / \varepsilon(93)$$

На рис.3 показано изменение значений $\varepsilon_{\text{отн}}(C)$ при изменении концентрационного состава нефтяных растворов. Наблюдаемые минимумы коэффициента поглощения при $C \approx 20-25$ мг/л и $C \approx 100-110$ мг/л в работе [10] были отождествлены с образованием наиболее стабильных простых агрегатов молекул асфальтенов – димеров и двойных димеров. Положение этих минимумов практически совпадает со значениями, полученными в измерениях времен ЯМР-релаксации и коэффициентов вязкости нефтяных растворов.

Таким образом, проведенные нами исследования показывают, что процессы образования надмолекулярных структур асфальтенов происходят уже в очень разбавленных растворах. В значительных количествах отдельные молекулы (мономеры) асфальтены присутствуют лишь в нефтях и жидких нефтепродуктах с концентрацией асфальтенов менее 1-2 мг/л. При $C \geq 10-15$ мг/л начинается эффективное образование из отдельных молекул простейших молекулярных агрегатов. Наиболее стабильными простыми агрегатами являются димеры и пары димеров – нанокристаллиты (НК) [10]. Подобные НК, а не единичные молекулы, играют роль базовых структурных единиц в процессах образования более сложных агрегатов при концентрациях, превышающих 90-100 мг/л.

Сопоставление описанных выше результатов с современными литературными данными об атомных структурах и молекулярных весах асфальтенов позволяют сделать вывод, что молекулы асфальтенов имеют гораздо меньшие размеры и более близки к молекулам смол, чем было принято считать до настоящего времени [1,2,12]. Молекулярный вес асфальтенов скорее всего составляет 700-750 г/моль (и не превышает 1000 г/моль). Молекула асфальтенов (мономер) имеет плоскую структуру, с диаметром 1,5-2,3 нм, содержит до 6-10 конденсированных ароматических колец, 2-3 нафтеновых кольца и несколько боковых алифатических цепочек. В среднем, в состав молекулы асфальтенов входят два-три атома серы и один атом азота. Степень ароматичности молекул (доля ароматических углеродов) равна 0,40-0,45 , отношение Н/С лежит в пределах 1,21-1,29. Примерная структура такой молекулы асфальтенов показана на рис.4 (данные работы [13]).

В молекулярных агрегатах расстояние между плоскостями мономеров равно 0.35-0.37 нм (диаметр атома углерода), поэтому полная высота наиболее стабильных агрегатов – нанокристаллитов (содержащих 4 молекулы) должна составлять 1,4-1,45 нм. В результате отталкивания боковых цепей это значение возрастает до 1,5-2,0 нм, то есть НК должен иметь энергетически выгодную сферическую форму с малым отношением площади поверхности к объему. С учетом приведенных выше оценок, молекулярная масса НК должна быть близка к 2800-3000 г/моль (не более 4000 г/моль).

Описанные выше результаты необходимо учитывать при проведении таких лабораторных исследований, в которых изучение состава и структуры нефтей и нефтепродуктов производят с использованием их растворов. Отсутствие надлежащего учета процессов возникновения/распада надмолекулярных структур

может привести к ошибкам в выводах лабораторного анализа. Кроме того, полученные данные показывают, что асфальтены могут оказывать заметное влияние на вязкостные и иные характеристики нефтепродуктов (например топлив, масел и смазок) даже при очень малых массовых долях, не превышающих 10^{-6} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туманян Б.П. *Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем* – М.: Техника, 2000. – 336 с.
2. Сергиенко С.Г., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. *Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти.* - М.: Наука, 1979. – 269 с.
3. Кашаев Р.С., Тарасов В.Ф., Идиатуллин З.Ш. и др. – *Приборы и техника эксперимента*, 1993, вып.1, с.242-243.
4. Morriss C.E., Freedman R., Straley C., Johnston M., Vinegar H.J., Tutunjan P.N. – *The Log Analyst*, 1997, v.38, No.2, p.44-49.
5. Ostlund J.-A., Andersson S.-I., Nyden M. – *Fuel*, 2001, v.80, p.1529-1533.
6. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. – *ХТТМ*, 1999, № 6, с.32-34.
7. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D.Yu. - *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2001, Vol, 30. № 3-4, p.199-211.
8. *Измерения в промышленности. Справ. изд. Кн. 2. Пер с нем. Под ред. Профоса П.* - М.: Металлургия, 1980. с. 289.
9. Ахметов Б.Р., Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. - *Наука и технология углеводородов*, 2002, № 3, .
10. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. - *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2002, (в печати).
11. Девликамов В.В., Мархасин И.Л., Бабалян Г.А. *Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений.* - М.: Недра, 1970. - 159 с.
12. Поконова Ю.В. *Химия высокомолекулярных соединений нефти.* - Л.: Изд. ЛГУ, 1980. -172 с.
13. Rogel E. - *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, V.104, p.85-93.

Рис. 1. Зависимость времени протонной спин-спиновой релаксации T_2 от концентрации асфальтенов C в растворах нефти в толуоле.

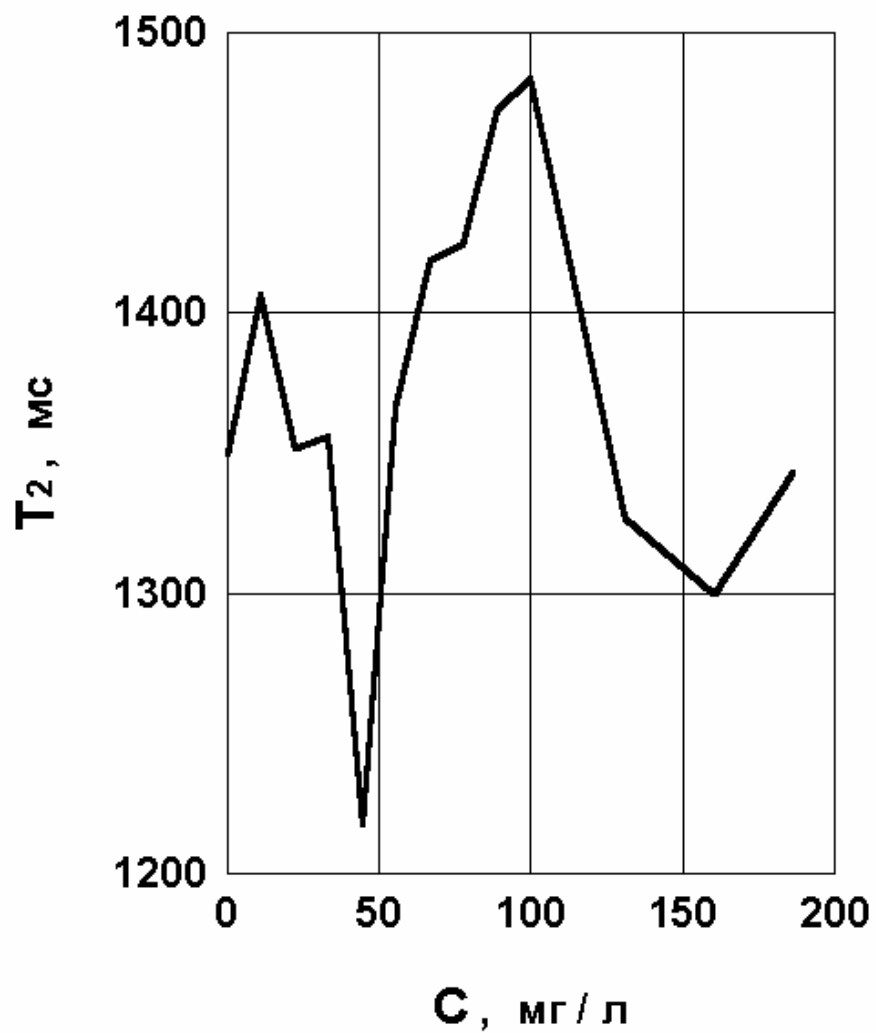


Рис. 2. Влияние концентрации асфальтенов C на относительную текучесть растворов нефти в толуоле $\varphi_{отн}$.

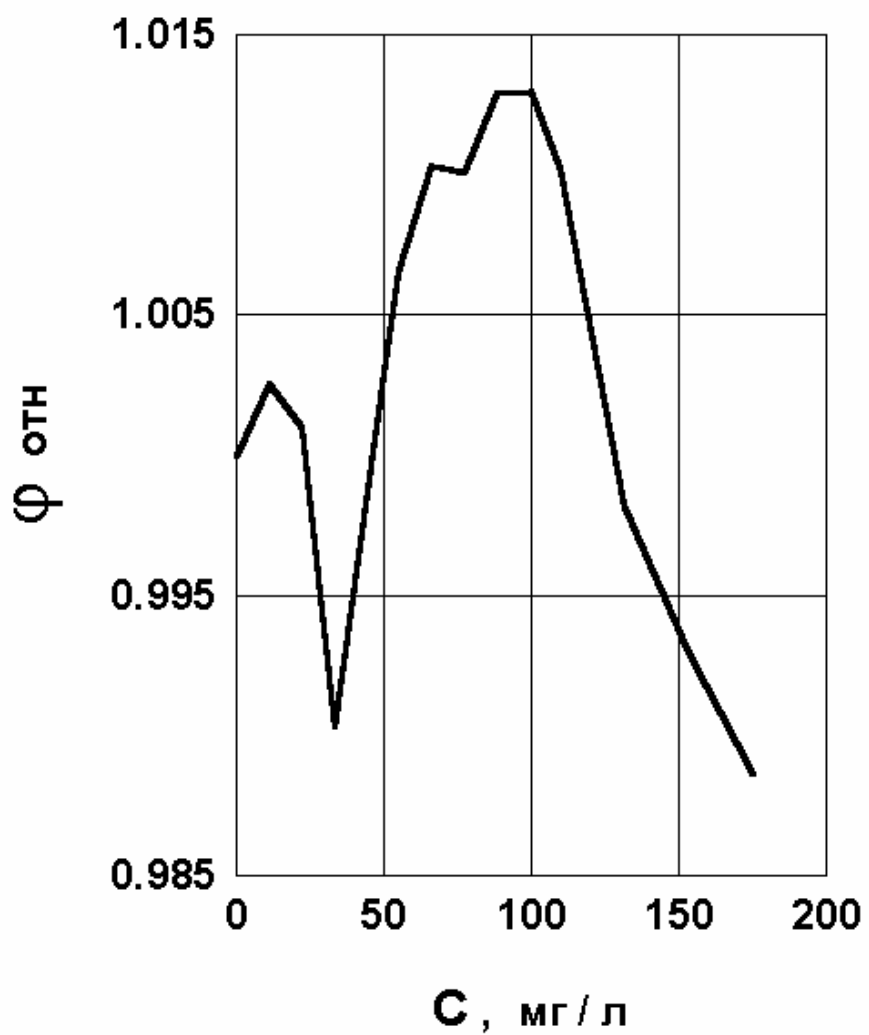


Рис. 3. Зависимость относительного коэффициента оптического поглощения $\epsilon_{отн}$ от концентрации асфальтенов в нефтяных растворах C .

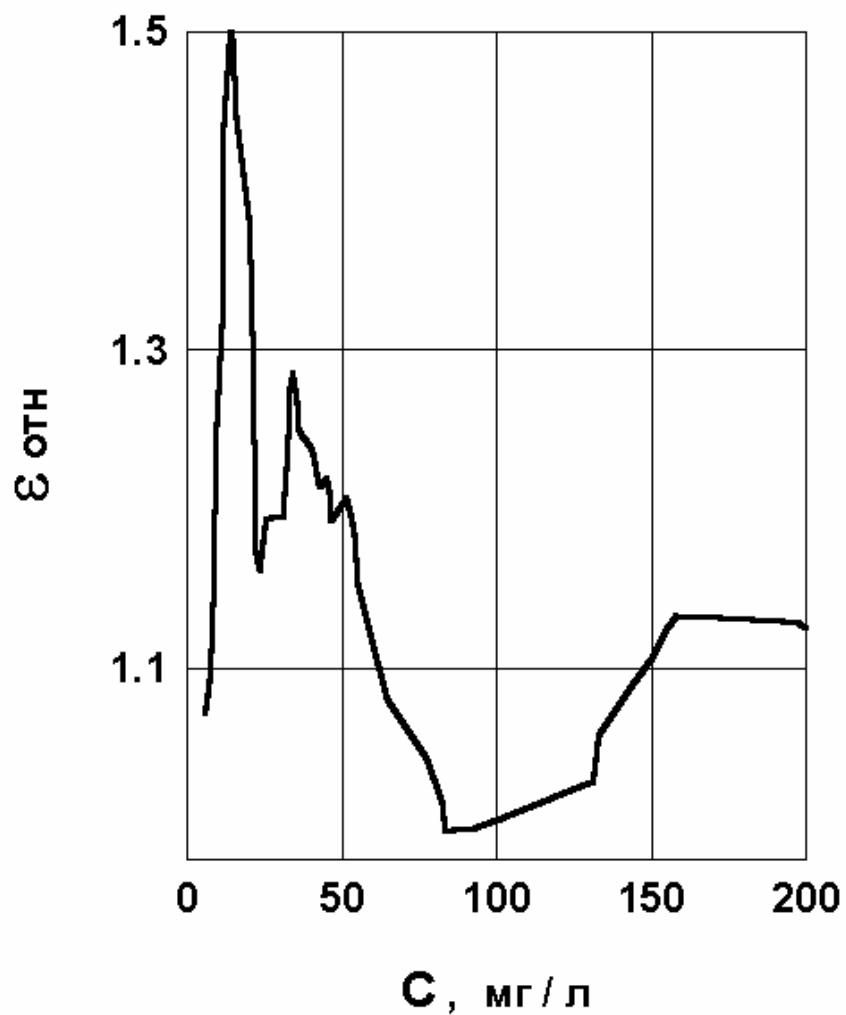


Рис. 4. Модель структуры молекулы асфальтенов (из работы [13]).

